

He-Neレーザー・エリプソメーターの試作とそのシリコン上薄膜の測定への応用

その他（別言語等） のタイトル	Instrumentation of a He-Ne Gas Laser Ellipsometer and its Application to the Measurements of Thin Films on Silicon
著者	森 真人，金山 昭佳，南條 淳二，野村 滋，原 進一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告．理工編
巻	8
号	3
ページ	813-822
発行年	1976-01-30
URL	http://hdl.handle.net/10258/3632

He-Neレーザー・エリプソメーターの試作と そのシリコン上薄膜の測定への応用

森 真人, 金山昭佳, 南条淳二, 野村 滋, 原 進一

Instrumentation of a He-Ne Gas Laser Ellipsometer and its Application to the Measurements of Thin Films on Silicon

Masato Mori, Akiyoshi Kanayama, Junji Nanjo, Shigeru Nomura
and Shin-ichi Hara

Abstract

After describing briefly the principle and techniques of ellipsometry, we show the instrumentation of simple and economical ellipsometer, which is composed of a He-Ne gas laser light source, polarizer, quarter wave plate, reflecting surface, analyzer and a cadmium sulfide photodetector. With this ellipsometer, measurements for the thin films on silicon such as thermally or anodically grown SiO_2 are made, and the accuracy and error of the measurements are discussed.

I. ま え が き

エリプソメトリー（楕円偏光法）は物体表面に照射された偏光の分極の状態に及ぼす反射の影響を測定して、物体表面の光学定数や薄膜の屈折率、膜厚を求める方法である^{1)~3)}。分極の状態は光の入射面に平行に振動する電場ベクトル成分（P波と呼ばれる）とそれに垂直に振動する成分（S波と呼ばれる）との二つの成分間の位相と振幅との関係によって決まる。一般に反射はP波とS波の相対的位相の変化およびその振幅の比の変化を与える。この方法は偏光状態のみを測定し、反射光の強度やその変化を測定するものではなく、他の干渉法などと比較して多くの点で秀れている。例えば非常に薄い膜の測定に対する感度が非常に良く、また吸収性媒質の屈折率の実数部を非常に精度で求めることができる。さらに、試料の特別な加工を必要とせず、方法は非破壊的である。これらの理由により、エリプソメトリーは薄膜や表面研究において非常に有用な手段である。このような多様性を有するにも拘らず、楕円偏光という複雑な理論と面倒な計算が必要なことから過去においては余り注目されず、等閑されてきた。しかしながら電子計算機の発展と普及により、困難が取り除かれ、近年再びエリプソメトリーに関する多くの研究が現れてきた⁴⁾。

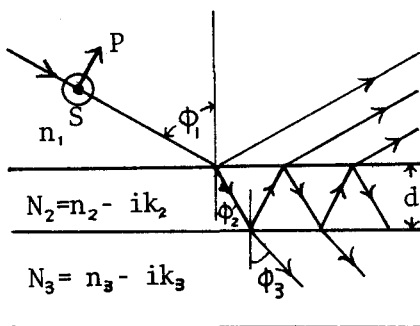
偏光状態の変化を測定するのに用いられる装置は原理的には非常に簡単であり、単色光光源、

偏光子, 試料, 補整子, 検光子, 光検出器からなる。慣例的に, この分野での研究者は測定光源としては, 水銀ランプの 5461 Å の光を用いており, 市販のものも大部分この光源を用いている。一般にこの波長の光は弱くエリプソメーターの検光子と偏光子で, 消光を得るのは難しく, またかなり経験と熟練が必要である。エリプソメーターには単一ビームからなるもの²⁾, 検出器側で光を分離するために例えばウォラストン・プリズムを用いた分離光路方式のもの⁵⁾, などがある。しかし, それらの殆どは光源に水銀ランプを用いており, 我が国ではレーザーを用いたエリプソメーターは非常に少ない。水銀ランプを用いた市販のエリプソメーターは, 原理では簡単であるべき装置を感度や精度をあげるために附属部品が多く, コンデンサーレンズ, 干渉フィルター, 光チョッパー, コリメーターレンズ, 結像レンズ, アクロマチックレンズ, 光増倍管などを必要とし, 取扱いが容易でなく価格も高いものとなっている。

本研究は原理的構成に近い最少光学部品からなる非常に簡単で安価なエリプソメーターの試作について述べている。その装置は He-Ne 気体レーザー光源, 偏光子, $\frac{1}{4}$ 波長板, 試料, 検光子, 光導電セルから成っている。この報告では初めにエリプソメーターで測定される量と反射物体の性質との関係を与える基本的な式を述べ, 次に試作したエリプソメーターの設計と構成について述べる。さらにこの試作したエリプソメーターを熱的あるいは陽極的に酸化したシリコン酸化膜の測定に応用した例を説明し, 測定の精度と誤差を検討する。最後にシリコン上の陽極酸化膜に対して得られた光学的性質の評価について述べる。まだ改良しなければならない点も多いが初期の目的を一応達成したのでこゝに報告する。

II. エリプソメーターの原理^{1)/6)/7)}

いま第一図のように反射の最も一般的な場合を考える。すなわち, 厚さ d , 光学定数 N_2 の薄膜がある物体表面に, 屈折率 n_1 の雰囲気から入射角 ϕ_1 で直線偏光が入射したとする。この薄膜に覆われた表面の反射によって入射面に平行な P 波と垂直な S 波の振巾と位相は雰囲気—薄膜界面からの反射光と, 薄膜—基板および薄膜—雰囲気界面で何回も反射した後雰囲気中に屈折して出て来る光との干渉によって決定される。これらの多数回の反射および屈折の効果を加え合わせると, その結果は, 入射面に垂直に振動する電場ベクトルをもった平面波に対する一般的複素フレネル係数を用いて次のように表わすことができる。



第1図 基板上薄膜表面での光の反射と屈折

$$R_{12(p)} = \frac{r_{12(p)} + r_{23(p)} e^{-i\delta}}{1 + r_{12(p)} r_{23(p)} e^{-i\delta}} = R_{(p)} e^{i\delta_p} \quad (1)$$

同様に平行に振動する成分波に対しては

$$R_{12(s)} = \frac{r_{12(s)} + r_{23(s)} e^{-i\delta}}{1 + r_{12(s)} r_{23(s)} e^{-i\delta}} = R_{(s)} e^{i\Delta_s} \quad (2)$$

である。こゝで δ は光が薄膜内を通過するとき受ける位相の変化で次式で定義される。

$$\delta = 4\pi N_2 \frac{d}{\lambda} \cos \phi_2 = 4\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \sqrt{N_2^2 - n_1^2 \sin^2 \phi_1} \quad (3)$$

また、 r_{12} 、 r_{23} は各相間でのフレネルの反射係数である。相対的位相と振巾の変化は、P 波に対する S 波のフレネル反射係数の比で表わされ、その結果

$$\rho \equiv \frac{R_{12(p)}}{R_{12(s)}} = \frac{R(p)}{R(s)} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (4)$$

となる。これがエリプソメトリーの基本式である。

エリプソメーター

エリプソメーターは反射物質上の薄膜で反射する楕円偏光を解析して、薄膜の光学定数、膜厚を決定する装置である。その構成の図的表現は第2図の如くである。エリプソメーターにより実際に測定されるのは、一般に Ψ や Δ

ではなく楕円度と方位角である。 Ψ と Δ をこの楕円度と方位角で示す正確な式は

解析の方法による。位相差が β の補整子

(第2図では補整子として $\frac{1}{4}$ 波長板

(QWP) を用いている) の用い方により

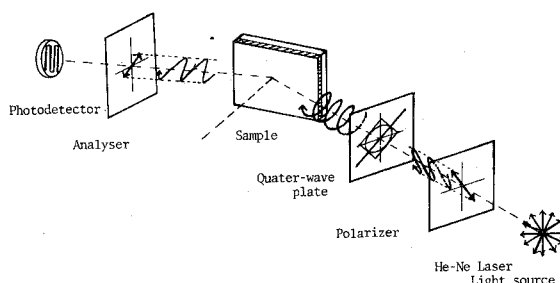
二つの方法がある。その一つは、入射面に対して $\pi/4$ だけ傾いた電界ベクトルの

振動をもつ面偏光が薄膜で反射される

場合である。この時反射光は楕円偏光となり、この反射光の楕円度とその傾きが、QWP (この場合試料の後の検出器側に入れられる) の方位角と検光子の方位角によって決定される。他の一つは、入射光に楕円偏光を用い反射によって面偏光となるようにして同じく楕円偏光のパラメーターを測定する方法である。ある与えられた表面に対して、消光状態を作る偏光子、検光子、QWP の目盛設定 (方位角の設定) にはいくつかの組合せが可能である。もし入射面から反時計方向に見たとき、全ての方位角が正とするならば、QWP の方位角は $+\pi/4$ となり、検光子の方位角は常に第四象限にあることになる。相対的位相遅れ Δ と振巾比、 $\tan \Psi$ は次の式で与えられる。

$$\tan \Delta = \sin \beta \tan (\pi/2 - 2P_0) \quad (5)$$

$$\cos 2L \equiv -\cos \beta \cos 2P_0 \quad (6)$$



第2図 エリプソメトリーの構成

$$\tan \Psi = \cot L \tan(-A_0) \quad (7)$$

こゝで β は QWP の実際の相対的位相遅れであり、P と A はそれぞれ偏光子、検光子の方位角である。また O の添字は消光が得られたときの方位角を意味する。消光位は通過する光が最小になるまで、検光子と偏光子の方位角を交互に調整して得られる。

実験的立場では後者の QWP が試料の前にある方が便利である。それは QWP が $\pm \pi/4$ に固定されており、位相差を補整できること、また測定は検出器側のアームを動かして行なうのが一般のため、アームの負担が軽くなるなどのためである。

さて薄膜の光学定数や膜厚は $\tan \Psi$ と Δ によって決められるが、薄膜測定では第 4 式は

$$\begin{aligned} n_1, k_1 &= \text{薄膜の光学定数} \\ d &= \text{薄膜の膜厚} \\ n_2, k_2 &= \text{薄膜の下の反射表面の光学定数} \\ \lambda &= \text{測定に用いた光の波長} \\ \phi_1 &= \text{入射角} \end{aligned}$$

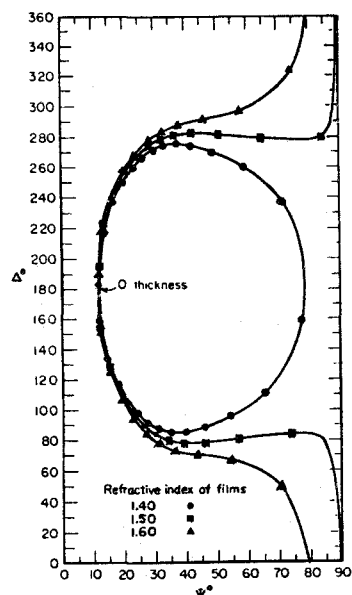
の関数である。即ち、

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = f(\phi_1, n_1, \lambda, N_2, N_3, d) \quad (8)$$

である。一般の解析では薄膜に対する n_1 と d のみを未知とし、他の全てのパラメータは既知と仮定して計算される。透明な膜に対しては $k_1 = 0$ であり、1つの入射角に対する測定で充分であるが、吸収性の膜では k_1 も未知数となり Ψ , Δ 二つの値から n_1 , k_1 , d の三つの未知数を求めるには異なった入射角でのもう一つの組の Ψ と Δ の値が必要である。この (8) 式を手で解くのは非常に複雑で難しく、したがって通常は電子計算機で計算するプログラムがたてられる。一般には Ψ と Δ を膜厚 d に関係づける計算を、薄膜の屈折率の多くの場合に対して行ない一群の曲線を描いておく。そして実測で得られた Ψ と Δ が、この予め用意された曲線群の中で一致する点を求め、その時の n と d が求める値となる。この曲線の、シリコン酸化膜の例を示す一群を屈折率 1.40, 1.50, 1.60 につき第 3 図に示しておいた⁸⁾。

III. He-Ne レザー・エリプソメーターの試作⁹⁾

試作の基本的方針としては、構成部品が少なく、調整、操作が容易であること、精度は我々の研究対象がシリコン上の陽極酸化膜で膜厚は少なくとも数 100 Å 以上であることから干渉法よりはすぐれた ± 50



第 3 図 SiO_2 に対する Ψ - Δ チャート例

Å 程度とする、また経済的な制約からできるだけ安価であることを目標とすることにした。そしてこれらの目的を遂行するには光源としてレーザーを用いる方が有利であると考えたので、我が国ではまだ数少ないがレーザー・エリプソメーターを試作することとした。以下にその構成、各部分の使用部品、材料などについて記す。

III-1. 構成

構成は前節のエリプソメーターのところで示した第2図の如く、光源—偏光子— $\frac{1}{4}$ 波長板—試料—検光子—検出器という光学系を用いた。これは前述の如く、 $\frac{1}{4}$ 波長板が $\pm \pi/4$ に固定され、他のいかなる位相差も補整できる、可動部分の受光側が軽くでき、機械的精度の向上が計れるなどを考慮したためである。光源は基本的設計方針に基づき、He-Ne 気体レーザーを用いることとした。レーザーは単一波長性、集束性、直進性にすぐれ、光量が大いことから、コリメーター、および干渉フィルター、また種々のレンズを必要としないので附属部品が非常に軽減され、光が強いことから消光位も半導体の光導電セルを検出器として用いることができ、光電子増倍管などを用いる必要がなく光チョッパーなどもいらぬ。したがって操作すべき箇所が少なく、容易となり価格の低廉化がはかられる。使用したレーザーは教育用簡易小形 He-Ne 気体レーザーである。その外観は第4図に示されている。また主な仕様は次の如くである。

波 長：6328 Å (赤色)

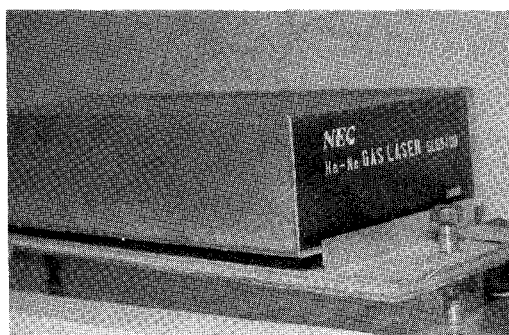
出 力：0.5 mW 以上、安定度
± 5 % 以下

発振モード：横方向単一モード
(TEM₀₀)

ビーム径：1.2 mm

ビーム拡がり：0.8 mrad.

偏 光：ナシ



第4図 He-Ne ガスレーザー光源

この光源は独立に高さ、横方向の振れが調節される台に固定された。偏光子、検光子につい

ては、直線偏光素子には複屈折プリズムによるもので Wallaston Rochon プリズム、Nicol プリズム、Glan-Thomson プリズムなどと、フィルム偏光子例えばポラロイド板などがある。エリプソメーターには入射面全体にわたって偏光度が一樣である、完全な直線偏光が得られるなどの点で Glan-Thomson プリズムが最適とされている。しかし価格は高い。一方フィルム偏光子は安価で手軽に取扱えるが光束が平行でないと偏光度が低下したり、入射角の大きな光に対しても偏光度が低下するなどプリズムに比し完全な直線偏光は得にくい。このような欠点を有するが、レーザーのような集束性、可視光領域の単一波長性、光量が大いなどの光に対しては偏光度はプリズムにそれ程劣らない。そこで要求される精度と価格の制限から、偏光子、検光子

にはポラロイド板を使用することにした。使用の際は二枚の偏光板で白色光を透過し、直交させたとき暗黒が得られる検査をし選定した。なおこのポラロイド板は偏光顕微鏡用の既製品を用いた。

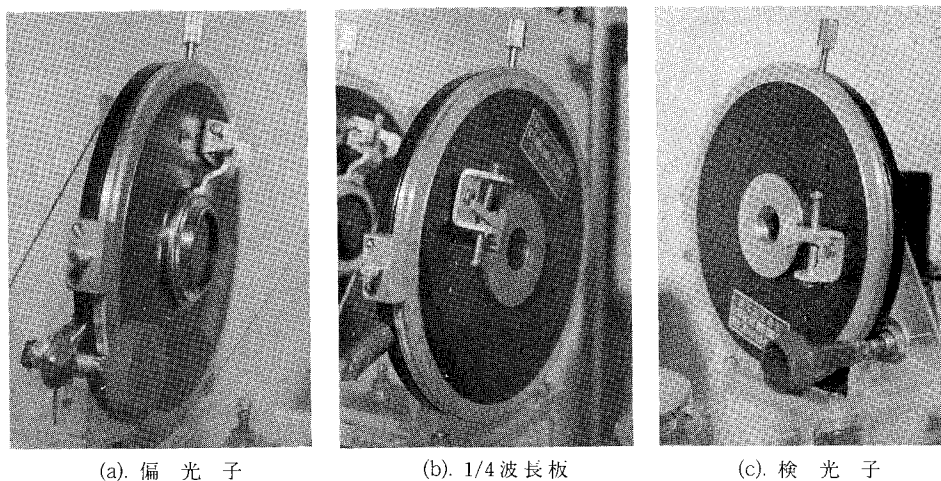
次にこの偏光子、検光子の方位角の測定のために、これらを取付けた角度読取りの回転目盛円盤が必要である。この円盤は大きければ微小回転角の読取り精度が増し、大きいほど良い。本装置では光学台との重量的釣合い、要求精度の点から最小読取り角 0.1° の目盛円盤を用いた。実際に使用した目盛円盤は顕微鏡用の試料台で円形回転ステージであるが、この中央部に偏光子、検光子を取付ける加工を施し、また微小回転ができるようにバーニアを取付け、微動調整が容易にできるようにした。次に補整子としての $\frac{1}{4}$ 波長板の選定であるが、 $\frac{1}{4}$ 波長板は円偏光や楕円偏光を作り出すのに使われる。これには石英、雲母、フッ化マグネシウム、硫化カドミウムなどがある。入手の容易さ、価格、波長領域などから雲母を用いることとした。位相は

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} d(n_s - n_f)$$

但し、 λ : 波長、 d : 厚さ、 n_s : 常光線に対する屈折率、 n_f : 異常光線に対する屈折率、であ

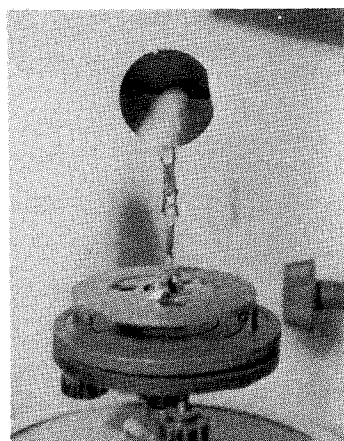
るから、 $\beta = \pi/2$ となるように厚さを調節すれば望みの波長に対する $\frac{1}{4}$ 波長板が得られる。本装置では KARL-LAMBRECHT の MICA WPM-4 -14 形で波長を 6328 \AA に合わせてもらったものを用いた。雲母板の両側をカバーガラスではさんだもので 6328 \AA の光で約 85% の透過率であった。この $\frac{1}{4}$ 波長板は偏光子・検光子と同じ円形回転ステージに取付られている。しかし、これはある特定の角度 ($\pm \pi/4$) に固定されるので微動調整のためのバーニアは設けていない。

以上の偏光子、 $\frac{1}{4}$ 波長板、検光子を夫々第5図の (a)、(b)、(c) に示す。検出部の受光素子としては光電管、光電子増倍管 (フォトマル)、光導電セルなどがあるが、一般にはフォトマルが用いられる。微量光の検出には適するが光量が大きく変化するとき、そのまゝでは使

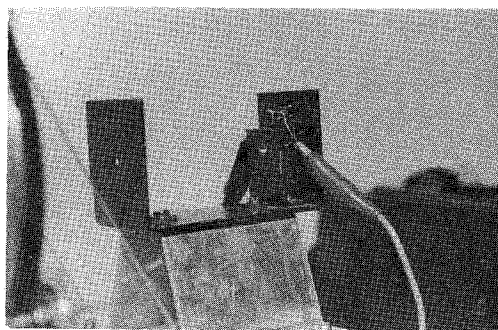


第5図

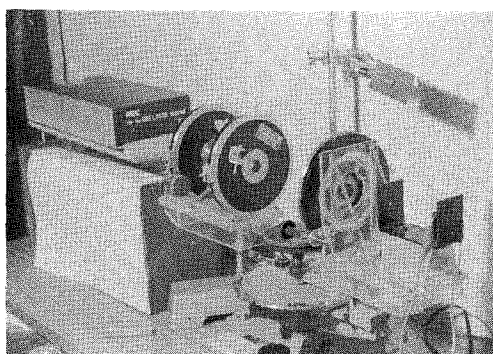
えない。また高電圧の安定電源が必要である。本構成では消光位法を用いたこと、光源がレーザーで微弱光でも照度が高いこと、光軸合わせにも使えることなどから CdS の光導電セルを用いることにした。このセルの選定には最高感度波長が 6328 \AA に近いところにあり、 γ 特性（照度一光電流の直線性）の良いものを選んだ。この受光部の様子を第6図に示す。試料台については被測定物が固体か液体セルかなどにより考慮されなければならないが、反応プロセス中の測定ができるために空間を広くとることに注意した。固体の場合は簡単に取りはずしのできるよう試料をクリップで垂直に狭む方法にした。試料の垂直性、入射角の調節などは、後述の光学実験台でなされた。現状では非常に簡単になっているので今後改良の余地が多くあるところである。試料台にシリコン基板を取付けた例を第7図に示す。次に偏光子、 $\frac{1}{4}$ 波長板、検光子、検出器は光軸上に一直線に並んでいなければならない。そこでこれらを設置するための光学実験台が必要である。本装置では小形の分光計を改良し、上記部品をアクリル樹脂板を用いて設置することとした。各部品が台に対し垂直で、また二重反射などが生じないで光路が変更されないためには、各部品は厳密に平行でなければならない。したがってこの設置が非常に重要であり、測定の際の操作のほとんどはこの調節のために費される。そこで一度設定したら、できるだけ僅かな調節操作で済むよう注意が払われた。これは二～三本のネジの調整で行なわれるよう工夫した。光源がレーザーでビームの拡がり小さく、直進性が良いことからこの調節もそう困難なものとはなっていない。この光学実験台と光源は独立になっているので、ある場合は光源の方の調整で満足する設定を行なうことも可能である。以上のように組み立てられた全体の装置の光軸合せ中の配列の1例を第8図に示す。実際の測定は全て準暗室中で行なわれる。



第7図 試料台



第6図 受光用 CdS セル



第8図 全体の構成（光軸調整のところ）

IV. 誤差および精度の検討¹⁰⁾

試作した装置を用い, 屈折率, 膜厚が予めわかっているシリコン上の熱酸化膜の光学定数および膜厚を測定してみた。この結果により測定の精度と誤差の解析を行なった。エリプソメーターに関する誤差因子の主なものは次のようなものである。

A) 装置自体の機械的誤差

- i) 光源の波長および出力の変動
- ii) 光学素子の機能
- iii) 検出部の回路的雑音
- iv) 諸部品のアライメント

B) 測定時の誤差

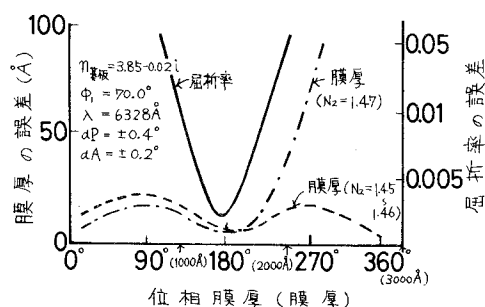
- i) 偏光子, 検光子の回転角の読取誤差
- ii) 消光を検出する電流計の読取誤差
- iii) 測定試料の表面状態
- iv) 入射角の設定誤差

C) 解析上の誤差

- i) 基板の光学定数の仮定値の誤差
- ii) 膜の不均一性, 吸収性等による誤差
- iii) 計算の精度
- iv) チャートの読取誤差

実際の測定では以上の誤差因子は相互に関係し装置の総合的精度および誤差を決定している。実測で認められる主な因子は, 偏光子, 検光子に用いられるポラロイド板と $\lambda/4$ 波長板の雲母, 光源のレーザー窓, CdS セルなど以上の表面にあるカバーガラスによる反射の副次反射ビームで, 受光部へ向うもの。これは消光位の決定を困難にしている。またレーザー光源が任意の偏光面に対し 10~30% の出力変動があること, $\lambda/4$ 波長板の位相角が $\pi/2$ から僅かにずれていることなどが認められた。この問題を避けるため, レーザーは測定前に予め点灯し安定するまで待つ方法を, 副次ビームは反射面の光軸に対する垂直度をずらすことと, 消光位を得る偏光子と検光子, $\lambda/4$ 波長板の方位角の組合せ (理論的に 16 通りある) の 8 組を測定し平均し, 誤差, アライメント誤差を相殺する方法をとって解消するようにした。回転角の読み取り精度は 0.1° であった。以上の測定より, 偏光子, 検光子の回転角のバラツキはそれぞれ $\pm 0.4^\circ$, $\pm 0.2^\circ$ であった。

シリコン上の熱酸化膜に対し入射角 70° で無吸収単層モデルとして求めた屈折率と膜厚の誤差は第 9 図の実線および破線の如くである。いずれも位相膜厚 180° 近傍で誤差が最小になっており, 膜厚では $\pm 20 \text{ \AA}$ 以下の精度が得られている。 360° を周期 (膜厚で 2800 \AA) としているので相当厚い膜に対してもこの範囲の精度を有



第 9 図 位相膜厚と誤差の関係

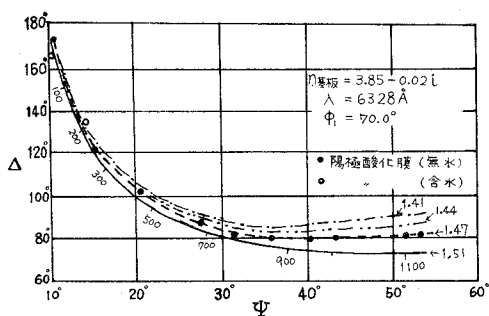
することがわかる。一方屈折率が変化する膜では位相膜厚が 180° を越えると誤差が急激に大きくなり、第9図の一点鎖線で示されるように $\pm 100 \text{ \AA}$ の精度を保てるのは 2300 \AA 程度である。このように膜厚の変化により屈折率も変わる場合は精度が悪くなることがわかる。

V. 陽極酸化膜の測定への応用例

シリコンをテトラヒドロフルフリルアルコールと硝酸アンモニウムの混合溶液中で種々の条件で陽極酸化して得られた酸化膜の屈折率および膜厚を応用として測定してみた。その結果電解液中に水を1%以下しか含まず、かつ膜の形成時に気泡の発生が伴わない場合には 1500 \AA の厚さまでは単層モデルとよく一致し、屈折率1.47の曲線上に測定結果が合致している。(第10図・印) しかし含水量が2~4%と多く、かつ膜の形成時に気泡の発生を多量に伴う場合は膜厚が 2000 \AA 以上になると無吸収モデルと合わなくなり、屈折率が1.23~1.51の範囲でも一致する曲線がない。このことは生成膜の性質が、無水(1%以下)と含水の電解液では異なっていることを示している。含水の場合、膜厚の変化につれて見かけ上、屈折率が変わることがわかる。

以上より含水の電解液で形成した陽極酸化膜では他の別の方法で膜の性質を調べ、エリプソメーターによる測定と合わせて検討することが必要である。

このようにエリプソメーターは物質の光学定数を測定するだけでなく、膜の生成機構や理論モデルと実測との相異などを与える有用な情報をもたらす手段ともなり、物質の性質の研究の手段として非常に有用である。



第10図 Ψ-Δ チャート (部分)

IV おわりに

半導体薄膜の性質を調べる手段として有効な簡易なエリプソメーターを、He-Ne ガスレーザーを光源とすることにより安価に作製することができることを示した。膜厚によって屈折率が変化しないような無吸収単層の膜では、 $\pm 20 \text{ \AA}$ 以下の精度を有し、干渉法などより優れた結果が得られた。一方吸収性の膜や、屈折率が膜厚によって変化するものでは、解析上の誤差も含め現状では $\pm 100 \text{ \AA}$ 程度にとどまっている。今後の問題点として、回転角の読取り精度を上げるために偏光子、検光子の目盛板を大きくする改良が必要である。次に多重反射、副次ビームの発生源となる各光学素子の表面加工を考慮しなければならない。これにはカバーガラスの無反射コーニングやより高級な光学部品の採用などが考えられる。偏光子や検光子にプリズム

を, 光検出器にフォトマルを用いるなどの改良を行なえば精度の向上は計られるものと思われる。しかしそれに相当する価格も高くなるので, 精度と価格との両方を考え合わせ目的に合う装置を作らなければならない。本報告がそのための一助となることを期待してこゝに記した。

おわりに本装置を作製するために有効な助言を下された北海道大学工学部理学第二講座の工藤清勝助教授, 光学実験台の便宜を計って下さった本学理科教室に感謝します。また本研究の一部は昭和 49 年度北海道科学研究補助金に負っており, こゝで記して謝す。

(本研究報告は昭和 49 年度北海道科学研究補助金報告に基づいている)

(昭和 50 年 5 月 20 日受理)

参 考 文 献

- 1) K. H. Zaininger, A. G. Revesz. RCA Rev. vol. 25 (1964) p85
- 2) R. J. Archer, Jour. Opti. Soc. Am. vol. 52 (1962) p970
- 3) 工藤清勝, 佐藤教男, 岡本剛, 北海道大学工学部研究報告, 第 47 号 (1968), p 141
- 4) 例えば Surface Science vol. 16 (1969) はエリプソメーターに関する特集号である。
- 5) 小宮祥男, 坂本統徳, 垂井康夫, 応用物理 41 (1972) p 589
- 6) 木下是雄, 横田英嗣, 応用物理, 34, (1965) p 782
- 7) 小宮祥男, 垂井康夫, 電気試験所彙報 33, (1969) p 776
- 8) P. F. Kane, G. B. Larrabee, "Characterization of Semiconductor Materials" Chap. 10, McGraw-Hill Book Co. (1970)
- 9) 森真人, 金山昭佳, 酒井修, 高橋修, 高橋収, 野村滋, 原進一, 昭和 48 年度電気四学会北海道支部連合大会講演論文集 39
- 10) 金山昭佳, 森真人, 南条淳二, 野村滋, 原進一, 第 10 回応用物理学会北海道支部学術講演予稿集 19, (1974).